

JP2001049046A

2001-2-20

Bibliographic Fields

Document Identity

(19)【発行国】

日本国特許庁(JP)

(12)【公報種別】

公開特許公報(A)

(11)【公開番号】

特開2001-49046(P2001-49046A)

(43)【公開日】

平成13年2月20日(2001. 2. 20)

Public Availability

(43)【公開日】

平成13年2月20日(2001. 2. 20)

Technical

(54)【発明の名称】

ゴム用加硫剤およびそれを含むゴム組成物

(51)【国際特許分類第7版】

C08L 21/00

C08K 5/36

【FI】

C08L 21/00

C08K 5/36

【請求項の数】

4

【出願形態】

OL

【全頁数】

9

【テーマコード(参考)】

4J002

【Fターム(参考)】

4J002 AC001 BL021 CN012 EC078 EH077
EN038 EN098 EN108 EP017 ET007 EU027
EU040 EU118 EU208 EV247 FD142 FD146
FD158

(19) [Publication Office]

Japan Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document]

Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application]

Japan Unexamined Patent Publication 2001 - 49046 (P2001 - 49046A)

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

Heisei 13 year February 20 day (2001.2 . 20)

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

Heisei 13 year February 20 day (2001.2 . 20)

(54) [Title of Invention]

**VULCANIZATION AGENT FOR RUBBER AND
RUBBER COMPOSITION WHICH INCLUDES THAT**

(51) [International Patent Classification, 7th Edition]

C08L 21/00

C08K 5/36

【FI】

C08L 21/00

C08K 5/36

【Number of Claims】

4

【Form of Application】

OL

【Number of Pages in Document】

9

【Theme Code (For Reference)】

4 J002

【F Term (For Reference)】

4 J002 AC001 BL021 CN012 EC 078 EH077 EN038 EN098
EN108 European Patent 017 ET007 EU 027 EU 040 EU 118
EU 208 EV247 FD142 FD146 FD158

JP 10 3-55

*ef-6
dupl. to*

Suppl 745

Filing**【審査請求】**

[Request for Examination]

未請求

Unrequested

(21)【出願番号】

(21) [Application Number]

特願平11-225575

Japan Patent Application Hei 11 - 225575

(22)【出願日】

(22) [Application Date]

平成11年8月9日(1999. 8. 9)

1999 August 9 days (1999.8. 9)

Parties**Applicants****(71)【出願人】**

(71) [Applicant]

【識別番号】

[Identification Number]

000006714

000006714

【氏名又は名称】

[Name]

横浜ゴム株式会社

THE YOKOHAMA RUBBER CO. LTD. (DB 69-056-5601)**【住所又は居所】**

[Address]

東京都港区新橋5丁目36番11号

Tokyo Prefecture Minato-ku Shimbashi 5-Chome 36-11

Inventors**(72)【発明者】**

(72) [Inventor]

【氏名】

[Name]

丸山 司

Maruyama Osamu

【住所又は居所】

[Address]

神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内

Inside of Kanagawa Prefecture Hiratsuka City Oiwake 2-1
The Yokohama Rubber Co. Ltd. (DB 69-056-5601)
Hiratsuka Works**(72)【発明者】**

(72) [Inventor]

【氏名】

[Name]

石川 和憲

Ishikawa Kazunori

【住所又は居所】

[Address]

神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内

Inside of Kanagawa Prefecture Hiratsuka City Oiwake 2-1
The Yokohama Rubber Co. Ltd. (DB 69-056-5601)
Hiratsuka Works**Abstract****(57)【要約】**

(57) [Abstract]

【課題】

[Problems to be Solved by the Invention]

加硫時の焼けを抑制し、加硫ゴムの熱安定性を向上させるとともに、簡便に製造することができるゴム用加硫剤およびそれを含むゴム組成物を

Burning when vulcanizing is controled, vulcanization agent for rubber whichas it improves, can produce thermal stability of vulcanized rubber simply and the rubber composition

提供する。

【解決手段】

末端にチオール基を有するポリスルフィド重合体と、不飽和脂環式化合物、電子吸引性基を有する不飽和炭化水素化合物、または、ヘテロ原子を含んでもよい炭素数4以上の炭化水素基を有するエポキシ化合物とを反応させて末端チオール基を封鎖した後、ポリスルフィド重合体の主鎖中に硫黄を付加させることにより、繰り返し単位中の硫黄の平均結合数を2超6以下としたポリスルフィド重合体からなるゴム用加硫剤およびそれを用いたゴム組成物。

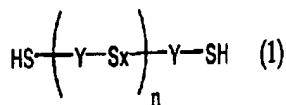
Claims

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記式(1)で示される末端にチオール基を有するポリスルフィド重合体と、不飽和脂環式化合物、電子吸引性基を有する不飽和炭化水素化合物、または、ヘテロ原子を含んでもよい炭素数4以上の炭化水素基を有するエポキシ化合物とを反応させて末端チオール基を封鎖した後、ポリスルフィド重合体の主鎖中に硫黄を付加させることにより、繰り返し単位中の硫黄の平均結合数を2超6以下としたポリスルフィド重合体からなるゴム用加硫剤。

【化 1】



(式中、Y はヘテロ原子を含んでもよいアルキレン基を表し、n は 1~100 の整数、X は 1.5~3 である。)

【請求項 2】

前記硫黄の平均結合数が 3~5 である請求項 1 に記載のゴム用加硫剤。

【請求項 3】

前記不飽和脂環式化合物が、ジシクロペンタエンである請求項 1 または 2 に記載のゴム用加硫剤。

【請求項 4】

which includes that are offered.

[Means to Solve the Problems]

unsaturated hydrocarbon chemical compound which possesses polysulfide polymer and unsaturated alicyclic compound, electron withdrawing group which possess thiol group in terminal, or, epoxy compound which possesses hydrocarbon group of carbon number 4 or more which is possible to include heteroatom reacting, capped chain after doing terminal thiol group, in adding sulfur in the main chain of polysulfide polymer depending, vulcanization agent for rubber which consists of polysulfide polymer which designates average number of bonds of sulfur in repeat unit as 2 super 6 or fewer and rubber composition. which uses that

[Claim(s)]

[Claim 1]

unsaturated hydrocarbon chemical compound which possesses polysulfide polymer and unsaturated alicyclic compound, electron withdrawing group which possess thiol group in terminal which is shown with the below-mentioned Formula (1), or, epoxy compound which possesses hydrocarbon group of carbon number 4 or more which is possible to include heteroatom reacting, capped chain after doing terminal thiol group, in adding sulfur in main chain of polysulfide polymer depending, vulcanization agent. for rubber which consists of polysulfide polymer which designates average number of bonds of sulfur in repeat unit as 2 super 6 or fewer

[Chemical Formula 1]

(In Formula, Y displays alkylene group which is possible to include heteroatom, as for n as for integer, X 1 - 100 1.5 - 3 is.)

[Claim 2]

average number of bonds of aforementioned sulfur 3 - 5 vulcanization agent. for rubber which is stated in Claim 1 which is

[Claim 3]

Aforementioned unsaturated alicyclic compound, vulcanization agent. for rubber which is stated in Claim 1 or 2 which is a dicyclopentadiene

[Claim 4]

ジエン系ゴム 100 重量部に対して、請求項 1~3 に記載のゴム用加硫剤を 0.1~30 重量部配合したゴム組成物。

Specification

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ゴム用加硫剤およびそれを含むゴム組成物に関し、更に詳しくは、加硫時の焼けを抑制し、加硫ゴムの熱安定性を向上させるとともに、簡便に製造することができるゴム用加硫剤およびそれを含むゴム組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

一般に広く用いられている硫黄を加硫可能なゴムの加硫剤として用いた場合、ゴムの炭素鎖間の架橋構造として、ポリスルフィド結合が主として形成される。

このポリスルフィド結合中の硫黄同士の結合は、熱的に弱く、切断されやすいため、必然的にポリスルフィド架橋構造を多く含有する加硫ゴムは耐熱性に劣るものとなってしまう。

そのため、加硫されたゴムの架橋形態として、主にモノスルフィド結合および/またはジスルフィド結合を形成する加硫剤および加硫促進剤に関する研究が活発に行われている。

しかしながら、従来上記目的を達成するために報告されてきた加硫剤の多くは、加硫中に発癌性のニトロソアミン類を発生するものであり、安全性に問題があった。

また、加硫促進剤によって加硫ゴムと耐熱老化性はある程度改善されるものの、耐疲労老化性や耐屈曲亀裂性は低下してしまうという問題があった。

【0003】

一方で、加硫時にニトロソアミン類を発生せずに加硫ゴムの熱安定性を改善させるゴム用加硫剤として、分子鎖中に多量の硫黄を含有しているポリスルフィド重合体が報告されてきた(例えば(1)ゴム工業便覧(新版)、167 頁、日本ゴム協会編(1973)、(2)合成ゴムハンドブック、237 頁、神原周、川崎京市、北島孫一、古谷正之編(1960)参照)。

Vis-a-vis diene rubber 100 parts by weight, vulcanization agent for rubber which is stated in the Claim 1~3 0.1 - 30 parts by weight rubber composition. which is combined

[Description of the Invention]

[0001]

[Technological Field of Invention]

this invention regards vulcanization agent for rubber and rubber composition which includes that, furthermore details control burning when vulcanizing, regard the vulcanization agent for rubber which as it improves, can produce thermal stability of the vulcanized rubber simply and rubber composition which includes that.

[0002]

[Prior Art]

When sulfur which is used generally widely it uses, as vulcanization agent of vulcanizable rubber as crosslinked structure between carbon chain of rubber, polysulfide bond it is formed mainly.

Connection of sulfur in this polysulfide bond is weak in thermal, to be cutoff damages easily, vulcanized rubber which inevitably contains polysulfide crosslinked structure mainly becomes something which is inferior to heat resistance.

Because of that, research regarding vulcanization agent and vulcanization accelerator which form mono sulfide bond and/or disulfide bond mainly as crosslinking morphological form of rubber which is vulcanized, is done actively.

But, many of vulcanization agent which is reported in order until recently to achieve above-mentioned objective while vulcanizing being something which generates nitrosoamine of carcinogenic, had problem in safety.

In addition, as for vulcanized rubber and heat ageing resistance although certain extent it is improved, as for resistance fatigue aging characteristic and flexural cracking resistance there was a problem that with vulcanization accelerator decreases.

[0003]

On one hand, when vulcanizing without generating nitrosoamine polysulfide polymer which contains sulfur of large amount in molecular chain as vulcanization agent for rubber which improves thermal stability of vulcanized rubber, was reported, (for example (1) rubber industry handbook (New edition), 167 page, Japan Rubber Association compilations (1973), (2) synthetic rubber handbook, 237 page, Kanbara lap, Kawasaki Kyouichi, Kitajima grandchild and Furuya Masamichi compilation (1960) reference)

また、ポリスルフィド重合体は液状であるため、加硫剤として用いた場合、硫黄による加硫と異なって加硫後にブルーム(移行)する心配もない(特開昭 57-170939 号公報)。

しかしながら、従来のポリスルフィド重合体は、揮発性に臭気が強いため、これを加硫剤として用いた加硫ゴムは強い臭気を発するものであり、実用に適さなかった(米国特許第 2,235,621 号公報)。

【0004】

一方、ポリスルフィド重合体の中でもシーリング用材料として開発されてきたものは、不揮発性で臭気の少ない液状物質であることから、ゴム物質と良く混合する加硫剤として利用できる。

しかしながら、上記液状ポリスルフィド重合体そのものを加硫剤として用いた場合、重合体の末端基構造がチオール基であることから、加硫時に早期に加硫が進行する、いわゆる焼けが発生しやすい上に、繰り返し単位中の硫黄の平均結合数が 2 以下であることから、長い加硫時間を必要とするなどの問題があった。

そこで、加硫時の焼けの防止や加硫時間の短縮を目的として、ポリスルフィド重合体中の末端チオール基を封鎖(エンドキャップ)した後に、繰り返し単位中の硫黄の結合数を増加させる手法がとられてきた(特開平 10-120788 号)。

末端チオール基ポリスルフィド重合体の末端チオール基を封鎖せずに、硫黄を反応させて主鎖中の硫黄結合数を増加させると、得られた重合体は空气中で硫化水素を発生して高粘性物質へと変化する不安定な物質となってしまう、ゴム用加硫剤として使用することができない。

そのため、ポリスルフィド重合体主鎖中の硫黄結合数の増加は末端チオール基を封鎖した後に行われるべきものである。

すなわち、ゴム加硫用ポリスルフィド重合体を製造するうえで重要な過程は、末端チオール基ポリスルフィド重合体の末端チオール基を封鎖したポリスルフィド重合体を製造する過程である。

【0005】

末端チオール基ポリスルフィド重合体のチオール基を封鎖する従来の方法は、チオール基末

one, Furuya Masayuki compilation (1960) reference).

In addition, as for polysulfide polymer because it is a liquid, when it uses, as vulcanization agent with sulfur after vulcanizing there is not either (Movement)worry which bloom is done, unlike vulcanization (Japan Unexamined Patent Publication Showa 57-170939 disclosure).

But, because as for conventional polysulfide polymer, odor is strong with volatility, the vulcanized rubber which uses this as vulcanization agent being something which gives out thestrong odor, was not suited for utility, (U.S. Patent 2,235,621 disclosure).

【0004】

On one hand, as material for sealing are developed it can utilizeany which, even in polysulfide polymer from fact that it is a liquid substance where odor is little with nonvolatile, as vulcanization agent which is mixed with rubber substance well.

But, when above-mentioned liquid polysulfide polymer itself it uses, as vulcanization agent fromfact that end group structure of polymer is thiol group, when vulcanizingvulcanization advances to early stage, in addition to fact that the so-called burning is easy to occur, from fact that average number of bonds of the sulfur in repeat unit is 2 or less, there was a or other problem which needs long vulcanization time.

Then, terminal thiol group in polysulfide polymer capped chain after (end cap), technique whichincreases was taken number of bonds of sulfur in repeat unit withpreventing burning when vulcanizing and shortening vulcanization time as the objective, (Japan Unexamined Patent Publication Hei 10-120788 number).

terminal thiol group of terminal thiol group polysulfide polymer capped chain do, sulfur reacting, polymer which when it increases, acquires quantity of sulfur bond in main chain generating hydrogen sulfide in air, becomes unstable substance which changes to highly viscous substance, uses is not possible as vulcanization agent for rubber.

Because of that, increases of quantity of sulfur bond in polysulfide polymer main chain capped chain after doing terminal thiol group, are something which it should you do.

When producing polysulfide polymer for namely, rubber vulcanization, important process is process which produces polysulfide polymer which terminal thiol group of terminal thiol group polysulfide polymer the capped chain is done.

【0005】

As for conventional method which thiol group of terminal thiol group polysulfide polymer capped chain is done, the

端ポリスルフィド重合体にハロゲン化アルキル化合物を反応させ、生成するハロゲン化水素をアミン化合物でトラップする方法、または、チオール基末端ポリスルフィド重合体を形成させると同時にハロゲン化アルキルで末端封鎖を行う方法が挙げられる。

いずれの手法においてもアミン塩やナトリウム塩が副生成物として形成されてしまい、これら塩化合物をろ別除去、洗浄という煩雑な操作が必要となってしまう。

したがって、より簡便に製造することができる末端チオール基を封鎖したポリスルフィド重合体が求められていた。

【0006】

また、末端チオール基を封鎖する置換基は、従来加硫時の焼け防止を目的として導入されたものであり、ポリスルフィド重合体からなるゴム用加硫剤のゴムに対する相溶性や分散性を向上させることまで考慮して選択されたものはなかった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の課題は、加硫時の焼けを抑制し、加硫ゴムの熱安定性を向上させるとともに、簡便に製造することができるゴム用加硫剤およびそれを含むゴム組成物を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明によれば、下記式(1)で示される末端にチオール基を有するポリスルフィド重合体と、不飽和脂環式化合物、電子吸引性基を有する不飽和炭化水素化合物、または、ヘテロ原子を含んでもよい炭素数4以上の炭化水素基を有するエポキシ化合物とを反応させて末端チオール基を封鎖した後、ポリスルフィド重合体の主鎖中に硫黄を付加させることにより、繰返し単位中の硫黄の平均結合数を2超6以下としたポリスルフィド重合体からなるゴム用加硫剤が提供される。

【0009】

【化2】

hydrogen halide which reacting, forms alkyl halide chemical compound in thiol group terminal polysulfide polymer with amine compound trap method of doing. Or, when thiol group terminal polysulfide polymer is formed, you can list method which does the end-capped chain simultaneously with alkyl halide.

Regarding whichever technique amine salt and sodium salt it is formed, as the by-product these salt compound complex operation, filtration removal and washing becomes necessary.

Therefore, capped chain is done polysulfide polymer which was sought terminal thiol group which can be produced more simply.

【0006】

In addition, as for substituent which terminal thiol group capped chain is done, the scorch prevention of former vulcanization time being something which is introduced as objective, considering compatibility and dispersibility for the rubber of vulcanization agent for rubber which consists of polysulfide polymer to improving, as for those which are selected it was not.

【0007】

[Problems to be Solved by the Invention]

Therefore, it is to offer vulcanization agent for rubber where problem of this invention can control burning when vulcanizing, as it improves, can produce thermal stability of vulcanized rubber simply and rubber composition which includes that.

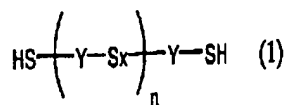
【0008】

[Means to Solve the Problems]

According to this invention, unsaturated hydrocarbon chemical compound which possesses polysulfide polymer and unsaturated alicyclic compound, electron withdrawing group which possess thiol group in terminal which is shown with below-mentioned Formula (1), or, epoxy compound which possesses hydrocarbon group of carbon number 4 or more which is possible to include heteroatom reacting, capped chain after doing terminal thiol group, in adding sulfur in the main chain of polysulfide polymer depending, vulcanization agent for rubber which consists of polysulfide polymer which designates average number of bonds of sulfur in repeat unit as 2 super 6 or fewer is offered.

【0009】

[Chemical Formula 2]



(式中、Y はヘテロ原子を含んでもよいアルキレン基を表し、n は 1~100 の整数、X は 1.5~3 である。)

【0010】

また、本発明によれば、前記硫黄の平均結合数が 3~5 であるゴム用加硫剤が提供される。

【0011】

また、本発明によれば、前記不飽和脂環式化合物が、ジシクロペンタジエンであるゴム用加硫剤が提供される。

【0012】

更に、本発明によれば、ジエン系ゴム 100 重量部に対して、前記ゴム用加硫剤を 0.1~30 重量部配合したゴム組成物が提供される。

【0013】

【発明の実施の形態】

本発明者らは、上述した従来の技術をふまえて鋭意検討した結果、末端にチオール基を有するポリスルフィド重合体と、不飽和脂環式化合物、電子吸引性基を有する不飽和炭化水素化合物、または、ヘテロ原子を含んでもよい炭素数 4 以上の炭化水素基を有するエポキシ化合物とを付加反応させることにより、末端チオール基を封鎖したポリスルフィド重合体を副生成物を形成させることなく得た後、この重合体の主鎖中に硫黄を付加させることにより、より簡便な手法でポリスルフィド重合体がゴム用加硫剤として製造可能であることを見出し、本発明を完成するに至った。

また、前記ゴム用加硫剤をジエン系ゴム 100 重量部に対して、0.1~30 重量部配合することにより、加硫されたゴム組成物の耐熱老化性が大幅に向上することも見出した。

【0014】

また、本発明のゴム用加硫剤は、導入する末端官能基を多種類の中から自由に選択でき、ゴムの種類に合わせて適宜選択することにより、ゴムに対する相溶性や分散性を向上させることが

(In Formula, Y displays alkylene group which is possible to include heteroatom, as for n as for integer, X 1.5 - 3 is.)

【0010】

In addition, according to this invention, average number of bonds of aforementioned sulfur is offered 3 - 5 vulcanization agent for rubber which is.

【0011】

In addition, according to this invention, aforementioned unsaturated alicyclic compound is offered, vulcanization agent for rubber which is a dicyclopentadiene.

【0012】

Furthermore, 0.1 - 30 parts by weight rubber composition which is combined is offered the vulcanization agent for aforementioned rubber according to this invention, vis-a-vis diene rubber 100 parts by weight.

【0013】

[Embodiment of the Invention]

As for these inventors, result of diligent investigation, unsaturated hydrocarbon chemical compound which possesses polysulfide polymer and unsaturated alicyclic compound, electron withdrawing group which possess thiol group in the terminal, or, by addition reaction doing epoxy compound which possesses hydrocarbon group of carbon number 4 or more which is possible to include heteroatom on basis of the Prior Art which description above is done, after acquiring polysulfide polymer which terminal thiol group capped chain is done without forming by-product, By adding sulfur in main chain of this polymer, polysulfide polymer it is a producible with simpler technique as vulcanization agent for rubber, you discovered, this invention reached to completion.

In addition, heat ageing resistance of rubber composition which is vulcanized by combining vulcanization agent for aforementioned rubber vis-a-vis diene rubber 100 parts by weight, 0.1 - 30 parts by weight, greatly discovered also fact that it improves.

【0014】

In addition, freely be able to select terminal functional group which is introduced, adjusting to types of rubber, compatibility and dispersibility for the rubber by selecting appropriately, it can improve vulcanization agent for the rubber of this

できる。

【0015】

本発明のゴム用加硫剤の原料として使用する末端にチオール基を有するポリスルフィド重合体は、上記式(1)で示されるものである。

【0016】

式(1)中、Y は、好ましくは、炭素数 1~24 の直鎖状または分枝状のアルキレン基を表し、アルキレン基中に酸素、硫黄または窒素原子等のヘテロ原子を含んでいてもよい。

例えば、Y として、メチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、ペンチレン、ヘキシレン、オクチレン、ノニレン、デシレン、ウンデシレン、ドデシレン、1-メチルエチレン、1-メチルプロピレン、2-メチルプロピレン、1,1-ジメチルエチレン、オキシジエチレン、メチレン-ビス(オキシエチレン)、エチレン-ビス(オキシエチレン)、チオジエチレン、N-メチル-N,N-ジエチレン等が挙げられる。

【0017】

Y がメチレン-ビス(オキシエチレン)である場合は、末端にチオール基を有するポリスルフィド重合体の具体例としては、例えば東レチオコール株式会社製の液状ポリサルファイドポリマー:チオコール LP-3(平均分子量 1000)、チオコール LP-55(平均分子量 4000)が挙げられる。

【0018】

本発明の第 1 の末端チオール基を封鎖したポリスルフィド重合体は、上記式(1)で示される末端にチオール基を有するポリスルフィド重合体と、不飽和脂環式化合物とを、溶媒中または溶媒を用いることなく付加反応させることによって製造することができる。

【0019】

この反応に用いる不飽和脂環式化合物としては、分子内環中に二重結合を少なくとも一つ含む不飽和脂環式化合物であれば特に制限されないが、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロヘキサジエン、シクロヘプテン、シクロヘプタジエン、シクロヘプタトリエン、シクロオクテン、シクロオクタジエン、シクロオクタトリエン、シクロオクタテトラエン、ノルボルネン(ビスシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン)、ノルボルナジエン(ビスシクロ[2.2.1]ヘプト-2,5-ジエン)およびこれらのアルキルまたはアルケニルまたはアルキリデン置換体、ジシクロペンタジエン、トリシクロペンタジエン、テトラシクロペンタジエン等のポリビスシクロヘプタジエン類およびこれらのアルキルまたはアルケニルまたはアルキリデン置換体等。

invention, from midst of multiple kinds.

【0015】

polysulfide polymer which possesses thiol group in terminal which you use as the starting material of vulcanization agent for rubber of this invention is something which is shown with above Formula (1).

【0016】

In Formula (1), Y displays alkylene group of straight chain or branched of the preferably, carbon number 1~24, is possible to include oxygen, sulfur or nitrogen atom or other heteroatom in alkylene group.

As for example Y, methylene, ethylene, propylene, butylene, pentylene, hexylene, octylene, nonylene, decylene, undecylene, dodecylene, 1- methyl ethylene, 1- methyl propylene, 2- methyl propylene, 1, 1- dimethyl ethylene, oxy diethylene, methylene-bis (oxyethylene group), ethylene-bis (oxyethylene group), you can list thio diethylene, N- methyl-N, N- diethylene etc.

【0017】

When Y is methylene-bis (oxyethylene group), for example Toray Thiokol Co. Ltd. (DB 69-079-1611) make liquid polysulfide polymer: Thiokol LP-3 (average molecular weight 1000), you can list Thiokol LP-55 (average molecular weight 4000) as embodiment of polysulfide polymer which possesses the thiol group in terminal.

【0018】

addition reaction it does polysulfide polymer which first terminal thiol group of this invention capped chain is done, polysulfide polymer and unsaturated alicyclic compound which possess thiol group in terminal which is shown with above Formula (1), without using in or solvent the solvent, it can produce with .

【0019】

It is a unsaturated alicyclic compound which if double bond at least one is included in intramolecular ring as unsaturated alicyclic compound which is used for this reaction, especially it is not restricted. cyclopentene, cyclohexene, cyclohexadiene, cycloheptene, cyclo heptadiene, cycloheptatriene, cyclooctene, cyclooctadiene, cyclooctatriene, cyclooctatetraene, norbornene (bicyclo [2.2 . 1] hepto -2- en), norbornadiene (bicyclo [2.2 . 1] hepto-2,5-diene) and these alkyl or alkenyl or alkylidene substituted compound; dicyclopentadiene, tricyclopentadiene, tetra cyclopentadiene or other poly bicyclo heptadiene and you can list these alkyl or alkenyl or alkylidene substituted compound etc.

よびこれらのアルキルまたはアルケニルまたはアルキリデン置換体等が挙げられる。

これらの中で、5-エチリデン-2-ノルボルネン(5-エチリデンビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン)、5-ビニル-2-ノルボルネン(5-エチリデンビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン)、4-ビニル-1-シクロヘキセン、テトラヒドロインデン、ジシクロペンタジエンが、分子内にポリスルフィド重合体の末端チオール基と選択的に反応する二重結合と、加硫時にゴム分子と架橋構造を形成可能な二重結合の両方を持っていることから、好ましい。

特に、ジシクロペンタジエンは、汎用的に広く用いられ、安価に入手できることから好ましい。

【0020】

チオール基末端ポリスルフィド重合体と不飽和脂環式化合物の反応は、通常チオール基末端ポリスルフィド重合体のチオール基に対して不飽和脂環式化合物中の炭素-炭素二重結合を当量反応させればよいが、特にこの理論当量比に限定されるものではなく、チオール基末端ポリスルフィド重合体と不飽和脂環式化合物の量比は、適宜に決定できる。

【0021】

この反応に用いる溶媒としては、チオール基末端ポリスルフィド重合体と不飽和脂環式化合物を均一に溶解するものであれば、特に限定するものではなく、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル等のエステル類;アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類;テトラヒドロフラン、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類;トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類;ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素類;ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド等のアミド系溶媒;N-メチルピロリドン、ピロリドン等のピロリドン系溶媒;等が例示できる。

好ましくは、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドンおよびこれらの混合溶媒である。

また、本反応は、溶媒の非存在下においても行うことが可能である。

溶媒の使用量は、末端チオール基ポリスルフィド重合体 100 重量部に対して 1~20 重量部、さらには 1~10 重量部が好ましい。

【0022】

反応は、例えば、10~150 deg C、好ましくは

Among these, 5-ethylidene-2-norbornene (5-ethylidene bicyclo [2.2.1] hepto-2-en), 5-vinyl-2-norbornene (5-ethylidene bicyclo [2.2.1] hepto-2-en), 4-vinyl-1-cyclohexene, tetrahydro indene, dicyclopentadiene, in intramolecular the terminal thiol group and selectively of polysulfide polymer rubber molecule and crosslinked structure from fact that it has both of moldable double bond, are desirable at time of the double bond and vulcanization which react.

Especially, dicyclopentadiene is used by common widely, is desirable from fact that it can procure in inexpensive.

【0020】

If reaction of thiol group terminal polysulfide polymer and unsaturated alicyclic compound should have reacted equivalent, but not to be something which is limited in especially this theory equivalent ratio, proportion of thiol group terminal polysulfide polymer and unsaturated alicyclic compound can decide carbon-carbon double bond in unsaturated alicyclic compound appropriately usually vis-a-vis thiol group of thiol group terminal polysulfide polymer.

【0021】

If it is something which melts thiol group terminal polysulfide polymer and unsaturated alicyclic compound in uniform as solvent which is used for this reaction, it is not something which especially is limited, it can illustrate ethylacetate, propyl acetate, butyl acetate or other esters; acetone, methylethyl ketone, methyl isobutyl ketone or other ketones; tetrahydrofuran, diethylene glycol dimethyl ether or other ethers; toluene, xylene or other aromatic hydrocarbons; pentane, hexane, cyclohexane or other aliphatic hydrocarbons; dimethylacetamide, dimethylformamide or other amide type solvent; N-methyl pyrrolidone, pyrrolidone or other pyrrolidone solvent; etc.

It is a preferably, dimethylacetamide, dimethylformamide, N-methyl pyrrolidone and these mixed solvent.

In addition, in under absence of solvent it does, this reaction, it is possible.

As for amount used of solvent, 1 - 20 parts by weight, furthermore 1 - 10 parts by weight are desirable vis-a-vis terminal thiol group polysulfide polymer 100 parts by weight.

【0022】

Reaction, with for example 10~150 deg C, preferably

物の量比は、適宜に決定できる。

【0026】

この反応に用いる溶媒としては、チオール基末端ポリスルフィド重合体と不飽和炭化水素化合物を均一に溶解するものであれば、特に限定するものではなく、上述の不飽和脂環式化合物を反応させる際に用いた溶媒を例示することができる。

また、溶媒の非存在下においても行うことが可能である。

溶媒の使用量は、末端チオール基ポリスルフィド重合体 100 重量部に対して 1~20 重量部、さらには 1~10 重量部が好ましい。

【0027】

用いる触媒としては、3 級アミン化合物、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド等のアルカリ金属アルコキシド、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、ベンジルトリメチルアンモニウムハイドロオキシド等の第 4 級アンモニウム塩化合物等が挙げられる。

【0028】

3 級アミン化合物としては、モノアミン類、ジアミン類、トリアミン類、ポリアミン類、環状アミン類、アルコールアミン類、エーテルアミン類等が挙げられる。

例えば、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン等のトリアルキルアミン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルプロパン-1,3-ジアミン、テトラメチルグアニジン、N,N'-ジメチルピペラジン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン(DBU)、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン(DABCO)、ビス(2-ジメチルアミノエチル)エーテル、ピリジン等が挙げられる。

これら 3 級アミン化合物は 2 種類以上を用いてもよい。

【0029】

触媒の使用量は、末端チオール基ポリスルフィド重合体 100 重量部に対して 0.01~5 重量部、さらには 0.05~1 重量部が好ましい。

【0030】

反応は、例えば、10~130 deg C、好ましくは 30~110 deg C にて、1~36 時間、好ましくは 3~20 時間行えばよい。

chemical combination appropriately usually vis-a-vis thiol group of thiol group terminal polysulfide polymer.

【0026】

If it is something which melts thiol group terminal polysulfide polymer and unsaturated hydrocarbon chemical compound in uniform as solvent using for this reaction, it is not something which especially it limits, to illustrate solvent which it uses occasion where it reacts it is possible above-mentioned unsaturated alicyclic compound.

In addition, in under absence of solvent it does, it is possible.

As for amount used of solvent, 1 - 20 parts by weight, furthermore 1 - 10 parts by weight are desirable vis-a-vis terminal thiol group polysulfide polymer 100 parts by weight.

【0027】

You can list tertiary amine compound, sodium methoxide, sodium ethoxide or other alkali metal alkoxide and tetramethyl ammonium hydroxide, benzyl trimethyl ammonium hydroxide or other quaternary ammonium salt chemical compound etc as catalyst which it uses.

【0028】

As tertiary amine compound, monoamine, diamines, triamine, polyamines, cyclic amine and alcohol amines, ether amines etc are listed.

for example triethylamine, tripropyl amine, tributyl amine or other trialkyl amine, N,N,N',N'-tetramethyl ethylenediamine, N,N,N',N'-tetramethyl propane-1, 3- diamine, tetramethyl guanidine, N,N'-dimethyl piperazine, 1,8-diazabicyclo [5.4.0] - 7 -undecene (DBU), 1 and 4-diazabicyclo [2.2.2] octane (DABCO), you can list bis (2 - dimethylamino ethyl) ether, pyridine etc.

These tertiary amine compound making use of 2 kinds or more are good.

【0029】

As for amount used of catalyst, 0.01 - 5 parts by weight, furthermore 0.05 - 1 part by weight are desirable vis-a-vis terminal thiol group polysulfide polymer 100 parts by weight.

【0030】

Reaction, with for example 10~130 deg C, preferably 30~110 deg C, 1 - 36 hours, preferably 3~20 hour it should have done.

10 deg C より低い温度では反応に長時間を要し、130 deg C より高い温度で反応を行ってもそれに見合った反応の向上効果は得られず、経済上得策ではない。

【0031】

本発明の第3の末端チオール基を封鎖したポリスルフィド重合体は、上記式(1)で示される末端にチオール基を有するポリスルフィド重合体に、ヘテロ原子を含んでもよい炭素数4以上の炭化水素基を有するエポキシ化合物とを、溶媒中または溶媒を用いることなく、触媒の存在下で付加反応させることによって製造することができる。

【0032】

反応に用いるエポキシ化合物としては、ヘテロ原子を含んでもよい炭素数4以上の炭化水素基を有するグリシジルエーテル化合物、グリシジルエステル化合物、グリシジル化合物等が挙げられる。

炭化水素基としては、ポリスルフィド重合体のゴム分子に対する相溶性が高い炭素数4以上のものであれば特に制限はされないが、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、ステアシル、1-メチルプロピル、2-メチルプロピル、1,1-ジメチルエチル、エチルヘキシル等のアルキル基；フェニル、ナフチル、アントラシル等のアリール基；トリル、キシリル、ブチルフェニル等のアルキルアリール基；等が挙げられる。

また、上記炭化水素基中に酸素、窒素、硫黄等のヘテロ原子を含んでもよく、メキシプロピル、エトキシエチル、メチルチオプロピル、N-メチル-N-プロピルアミノ、メトキシフェニル、フェノキシフェニル、メチルチオフェニル、N,N-ジメチルアミノフェニル等の炭化水素基が挙げられる。

【0033】

末端にチオール基を有するポリスルフィド重合体とエポキシ化合物の反応は、通常チオール基末端ポリスルフィド重合体のチオール基に対してエポキシ化合物のエポキシ基を当量反応させればよいが、特にこの理論当量比に限定されるものではなく、チオール基末端ポリスルフィド重合体とエポキシ化合物の量比は、適宜に決定できる。

【0034】

この反応に用いる溶媒としては、チオール基末端ポリスルフィド重合体およびエポキシ化合物

With temperature which is lower than 10 deg C lengthy is required in reaction, reacting with temperature which is higher than 130 deg C, the improved effect of reaction which to that, it corresponds is not acquired, it is not a good plan with respect to economy.

【0031】

In polysulfide polymer which possesses thiol group in terminal which is shown with above Formula (1), addition reaction it does polysulfide polymer which terminal thiol group of the third of this invention capped chain is done, under existing of catalyst the epoxy compound which possesses hydrocarbon group of carbon number 4 or more which is possible to include heteroatom, without using in or solvent solvent, it can produce with.

【0032】

You can list glycidyl ether compound, glycidyl ester compound, glycidyl compound etc which possesses hydrocarbon group of carbon number 4 or more which is possible to include heteroatom as epoxy compound which is used for reaction.

As hydrocarbon group, if it is something of carbon number 4 or more where compatibility for the rubber molecule of polysulfide polymer is high, especially restriction is not done. You can list butyl, pentyl, hexyl, heptyl, octyl, nonyl, decyl, undecyl, dodecyl, stearyl, 1-methylpropyl, 2-methylpropyl, 1,1-dimethyl ethyl and ethylhexyl or other alkyl group; phenyl, naphthyl, anthracene Lu or other aryl group; tolyl, xylyl, butyl phenyl or other alkyl aryl group; etc.

In addition, it is possible to include oxygen, nitrogen, sulfur or other heteroatom in the above-mentioned hydrocarbon group, methoxypropyl, ethoxyethyl, methylthio propyl, N-methyl-N-propyl amino, methoxyphenyl, phenoxy phenyl, methylthio phenyl, N, N-dimethylamino phenyl or other hydrocarbon group can list.

【0033】

If as for reaction of polysulfide polymer and epoxy compound which possess thiol group in terminal, equivalent it should have reacted, but not to be something which is limited in especially this theory equivalent ratio, proportion of thiol group terminal polysulfide polymer and epoxy compound can decide epoxy group of epoxy compound appropriately usually vis-a-vis thiol group of thiol group terminal polysulfide polymer.

【0034】

If it is something which melts thiol group terminal polysulfide polymer and epoxy compound in uniform as solvent which is

を均一に溶解するものであれば、特に限定するものではなく、例えば、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル等のエステル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、テトラヒドロフラン、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素類、等が挙げられる。

好ましくは、酢酸エチル、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、トルエンである。

また、溶媒の非存在下においても行うことも可能である。

溶媒の使用量は、末端チオール基ポリスルフィド重合体 100 重量部に対して 1~20 重量部、さらには 1~10 重量部が好ましい。

【0035】

用いる触媒としては、上述の 3 級アミン化合物が挙げられ、2 種類以上を用いてもよい。

触媒の使用量は、末端チオール基ポリスルフィド重合体 100 重量部に対して 0.01~5 重量部、さらには 0.05~1 重量部が好ましい。

【0036】

反応は、例えば、10~120 deg C、好ましくは 30~110 deg C にて、1~36 時間、好ましくは 3~20 時間行えばよい。

10 deg C より低い温度では反応に長時間を要し、120 deg C より高い温度で反応を行ってもそれに見合った反応の向上効果は得られず、経済上得策ではない。

【0037】

上記で得られた末端チオール基を封鎖したポリスルフィド重合体に、例えばアルカリ触媒下に硫黄を反応させることにより、重合体の主鎖中に硫黄を付加させ、繰り返し単位中の硫黄の平均結合数を 2 超 6 以下としたポリスルフィド重合体からなるゴム用加硫剤を得ることができる。

【0038】

このポリスルフィド重合体の製造方法は、例えば特開平 10-120788 号公報に記載されている方法と類似の方法で行うことが可能である。

used for this reaction, it is not something which especially is limited, you can list for example ethylacetate, propyl acetate, butyl acetate or other esters, acetone, methylethyl ketone, methyl isobutyl ketone or other ketones; tetrahydrofuran, diethylene glycol dimethyl ether or other ethers; toluene, xylene or other aromatic hydrocarbons; pentane, hexane, cyclohexane or other aliphatic hydrocarbons; etc.

It is a preferably, ethylacetate, methylethyl ketone, tetrahydrofuran, toluene.

In addition, in under absence of solvent also it is possible to do.

As for amount used of solvent, 1 - 20 parts by weight, furthermore 1 - 10 parts by weight are desirable vis-a-vis terminal thiol group polysulfide polymer 100 parts by weight.

【0035】

You can list above-mentioned tertiary amine compound as catalyst which it uses, making use of 2 kinds or more you are good.

As for amount used of catalyst, 0.01 - 5 parts by weight, furthermore 0.05 - 1 part by weight are desirable vis-a-vis terminal thiol group polysulfide polymer 100 parts by weight.

【0036】

Reaction, with for example 10~120 deg C, preferably 30~110 deg C, 1 - 36 hours, preferably 3~20 hour it should have done.

With temperature which is lower than 10 deg C lengthy is required in reaction, reacting with temperature which is higher than 120 deg C, the improved effect of reaction which to that, it corresponds is not acquired, it is not a good plan with respect to economy.

【0037】

Adding sulfur to polysulfide polymer which terminal thiol group which is acquired at description above capped chain is done, in main chain of polymer by the sulfur reacting under for example alkali catalyst, it can acquire vulcanization agent for rubber which consists of polysulfide polymer which designates average number of bonds of sulfur in repeat unit as 2 super 6 or fewer.

【0038】

manufacturing method of this polysulfide polymer does with method and similar method which are stated in for example Japan Unexamined Patent Publication Hei 10-120788 disclosure, it is possible.

硫黄は、得られるポリスルフィド重合体の繰返し単位中の硫黄の平均結合数が 6 以下になるように添加されればよく、硫黄の平均結合数が 5 以下になるように添加されるのがさらに好ましい。

硫黄の平均結合数が 6 を超えると、加硫されたゴムの熱安定性が低下し、加硫時の焼けが発生しやすくなるのでスコーチタイムに悪影響を及ぼすため好ましくない。

[0039]

アルカリ触媒は特開平 10-120788 号公報に例示されているものを用いることができるが、ポリスルフィド重合体の末端チオール基を封鎖する際に添加された 3 級アミン化合物等の前記触媒をそのまま用いることにより、末端チオール基を封鎖する工程に引き続いて硫黄のみを添加するだけでポリスルフィド重合体に容易に硫黄を付加することができる。

使用する触媒の量は、末端チオール基を封鎖したポリスルフィド重合体 100 重量部に対して、0.001~1 重量部、さらには 0.01~0.5 重量部とするのが好ましい。

[0040]

本発明のゴム組成物は、上記で得られたゴム用加硫剤をジエン系ゴム 100 重量部に対して、0.1~30 重量部、好ましくは 0.5~10 重量部、より好ましくは 1~6 重量部配合する。

0.1 重量部未満では十分な加硫効果が得られず、30 重量部を超えると、それ以上の向上効果が得られないうえに、スコーチ性(焼け)などの作業性が低下してしまう。

[0041]

本発明に用いられるジエン系ゴムとしては、天然ゴム及びジエン系合成ゴムが使用でき、これらを単独で用いてもよいし、二種以上のブレンドで用いてもよい。

ジエン系合成ゴムとしては、例えばポリイソプレンゴム、ポリブタジエンゴム、スチレンブタジエンゴム、ブチルゴム、クロロブチルゴム、クロロプレンゴム等を挙げることができる。

[0042]

また、本発明のゴム用加硫剤とともに硫黄を併用して使用することができ、その配合量は、ゴム 100 重量部に対して、0.1~5 重量部、好ましくは 0.1~3 重量部とすればよい。

sulfur in order for average number of bonds of sulfur in repeat unit of the polysulfide polymer which is acquired to become 6 or fewer, if it should have been added, in order for average number of bonds of sulfur to become 5 or less, furthermore it is desirable to be added.

When average number of bonds of sulfur exceeds 6, thermal stability of rubber which is vulcanized to decrease, because burning when vulcanizing becomes easy to occur, in order to cause adverse effect to scorch time, it is not desirable.

[0039]

alkali catalyst can use those which are illustrated to Japan Unexamined Patent Publication Hei 10-120788 disclosure, but when capped chain doing terminal thiol group of polysulfide polymer, continuing to step which terminal thiol group capped chain is done by using tertiary amine compound or other aforementioned catalyst which is added that way, it just adds only sulfur it can add the sulfur to polysulfide polymer easily.

As for quantity of catalyst which you use, 0.001 - 1 part by weight, furthermore it is desirable vis-a-vis polysulfide polymer 100 parts by weight which terminal thiol group the capped chain is done, to make 0.01 - 0.5 parts by weight.

[0040]

rubber composition of this invention 0.1 - 30 parts by weight, preferably 0.5~10 parts by weight, more preferably 1~6 parts by weight combines vulcanization agent for rubber which is acquired at description above vis-a-vis diene rubber 100 parts by weight.

Under 0.1 weight sections sufficient vulcanization effect is not acquired, when it exceeds 30 parts by weight, in addition to fact that improved effect above that is not acquired, scorching behavior (Burning) or other workability decreases.

[0041]

Be able to use natural rubber and diene-based synthetic rubber as diene rubber which is used for this invention, it is possible to use these with alone and, it is possible to use with blend of 2 kinds or more.

As diene-based synthetic rubber, for example polyisoprene rubber, polybutadiene rubber, styrene butadiene rubber, butyl rubber, chloro butyl rubber, chloroprene rubber etc can be listed.

[0042]

In addition, with vulcanization agent for rubber of this invention jointly using sulfur, uses to be possible, compounded amount vis-a-vis rubber 100 parts by weight, 0.1 - 5 parts by weight, preferably 0.1~3 parts by weight should be made.

特に、本発明のゴム用加硫剤よりも少ない量の硫黄を使用するのが好ましい。

【0043】

本発明のゴム組成物は、ゴムに通常配合される加硫促進剤、充填剤、軟化剤、可塑剤、老化防止剤等を適宜配合することができる。

【0044】

加硫促進剤としては、ジベンゾチアジリジスルフィド、N-t-ブチル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミドのようなチアゾール類加硫促進剤、テトラメチルチウラムジスルフィドのようなチウラム類加硫促進剤、ジチオカルバミン酸類、グアニジン類、チオ尿素類、キサントゲン酸類等を用いることが好ましい。

加硫促進剤は、ゴム 100 重量部に対して 0.1~10 重量部、さらには 0.1~5 重量部配合するのが好ましい。

【0045】

本発明のゴム組成物は、上記各配合剤を公知の混合機、ゴム用混練機械、例えばロール、インターナルミキサー、バンバリーミキサー等を用いて混合することによって製造される。

【0046】

【実施例】

以下、実施例によって本発明を更に説明するが、本発明の範囲をこれらの実施例に限定するものではない。

【0047】

加硫剤 1 の製造

末端にチオール基を有する末端ポリスルフィド重合体(東レチオコール社 LP-55、分子量 4000)300g に N,N-ジメチルアセトアミド 15g、不飽和脂環式化合物としてジシクロペンタジエン 20.0g を添加後、120 deg C で 18 時間攪拌を行った。

反応終了後、黄色の粘ちよう物質である末端チオール基を封鎖したポリスルフィド重合体を得た。

得られた化合物の ¹H-NMR スペクトルを測定した結果、ポリスルフィド重合体のチオール基及びジシクロペンタジエンのビシクロヘプテン環中

have made.

Especially, it is desirable to use sulfur of little quantity in comparison with vulcanization agent for rubber of this invention.

【0043】

rubber composition of this invention can combine vulcanization accelerator, filler, softener, plasticizer, antioxidant etc which is usually combined in rubber appropriately.

【0044】

As vulcanization accelerator, thiuram vulcanization accelerator, dithiocarbamic acid like thiazoles vulcanization accelerator, tetramethyl thiuram disulfide like dibenzothiazyl disulfide, N- t-butyl -2- benzo thiazolyl sulfenamide, N- cyclohexyl -2- benzo thiazolyl sulfenamide, guanidine and thioureas, xanthic acid etc are used, it is desirable .

As for vulcanization accelerator, 0.1 - 10 parts by weight, furthermore 0.1 - 5 parts by weight it is desirable vis-a-vis rubber 100 parts by weight to combine.

【0045】

rubber composition of this invention above-mentioned each additive is produced making use of kneader device and for example roll, internal mixer, Banbury mixer etc for mixer, rubber of the public knowledge is mixed by .

【0046】

【Working Example(s)】

Below, this invention furthermore is explained with Working Example , but it is not something which limits range of this invention in these Working Example.

【0047】

Production of vulcanization agent 1

terminal polysulfide polymer which possesses thiol group in terminal (Toray Thiokol Co. Ltd. (DB 69-079-1611) corporation LP-55、 molecular weight 4000) in 300 g the dicyclopentadiene 20.0g after adding, 18 -hour it agitated with 120 deg C as N, N- dimethylacetamide 15g、 unsaturated alicyclic compound.

After reaction termination, polysulfide polymer which terminal thiol group which is a consistent matter quality of yellow capped chain is done was acquired.

Result of measuring ¹ H-nmr spectrum of compound which it acquires, from fact that proton peak which derives in double bond in 7 ten ring has disappeared, verified capped chain of

の二重結合に由来するプロトンピークが消失していることから、末端チオール基の封鎖を確認した。

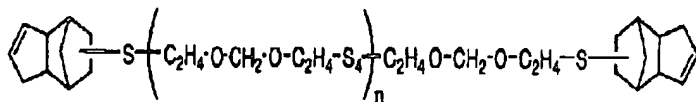
さらに、反応溶液中に硫黄粉末 110.6g とトリエチルアミン 0.9g を添加し、90 deg C で 16 時間攪拌を行った。

反応の進行とともに硫黄粉末は消失した。

ついで、溶媒およびトリエチルアミンを真空中で 90 deg C において除去することにより、赤褐色の粘ちょう物質である下記式に示される加硫剤 1 を 430g 得た。

【0048】

【化 3】



(式中、n は 23 である。)

【0049】

加硫剤 2 の製造

末端にチオール基を有するポリスルフィド重合体(東レチオコール社 LP-55、分子量 4000)300g にトルエン 15g、電子吸引性基を有する不飽和炭化水素化合物としてアクリロニトリル 8.0g、トリエチルアミン 0.9g を添加後、100 deg C で 14 時間攪拌を行った。

反応終了後、赤褐色粘ちょう物質である末端チオール基を封鎖したポリスルフィド重合体を得た。

得られた化合物の 1H-NMR スペクトルを測定した結果、ポリスルフィド重合体のチオール基及びアクリロニトリルのビニル基に由来するプロトンピークが消失していることから、末端チオール基の封鎖を確認した。

さらに、反応溶液中に硫黄粉末 110.6g を添加し、90 deg C で 16 時間攪拌を行った。

反応の進行とともに硫黄粉末は消失した。

ついで、溶媒およびトリエチルアミンを真空中で 90 deg C において除去することにより、赤褐色の粘ちょう物質である下記式に示される加硫剤 2 を 415g 得た。

【0050】

terminal thiol group to thiol group of polysulfide polymer and bicyclo of dicyclopentadiene.

Furthermore, sulfur powder 110.6g and triethylamine 0.9g were added in reaction solution, 16 hours churning were done with 90 deg C.

With advance of reaction sulfur powder disappeared.

Next, solvent and triethylamine vulcanization agent 1 which is shown in the below-mentioned formula which is a consistent matter quality of reddish brown by removing in 90 deg C, 430 g was acquired in vacuum.

【0048】

[Chemical Formula 3]

(In Formula, n is 23.)

【0049】

Production of vulcanization agent 2

acrylonitrile 8.0g, triethylamine 0.9g after adding, 14 hours churning were done with 100 deg C the polysulfide polymer which possesses thiol group in terminal (Toray Thiokol Co. Ltd. (DB 69-079-1611) corporation LP-55, molecular weight 4000) as unsaturated hydrocarbon chemical compound which possesses toluene 15g, electron withdrawing group in 300 g.

After reaction termination, polysulfide polymer which terminal thiol group which is a reddish brown consistent matter quality capped chain is done was acquired.

Result of measuring 1 H-nmr spectrum of compound which it acquires, from fact that thiol group of polysulfide polymer and proton peak which derives in vinyl group of acrylonitrile have disappeared, verified capped chain of the terminal thiol group.

Furthermore, sulfur powder 110.6g was added in reaction solution, 16 hours churning were done with 90 deg C.

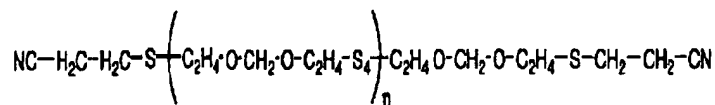
With advance of reaction sulfur powder disappeared.

Next, solvent and triethylamine vulcanization agent 2 which is shown in the below-mentioned formula which is a consistent matter quality of reddish brown by removing in 90 deg C, 415 g was acquired in vacuum.

【0050】

【化 4】

[Chemical Formula 4]



(式中、n は 23 である。)

(In Formula, n is 23.)

【0051】

【0051】

加硫剤 3 の製造

Production of vulcanization agent 3

末端にチオール基を有するポリスルフィド重合体(東レチオコール社 LP-55、分子量 4000)300g にトルエン 15g、電子吸引性基を有する不飽和炭化水素化合物としてマレイン酸ジメチル 21.7g、トリエチルアミン 0.9g を添加後、100 deg C で 7 時間攪拌を行った。

dimethyl maleate 21.7g, triethylamine 0.9g after adding, 7 hours churning were done with 100 deg C the polysulfide polymer which possesses thiol group in terminal (Toray Thiokol Co. Ltd. (DB 69-079-1611) corporation LP-55, molecular weight 4000) as unsaturated hydrocarbon chemical compound which possesses toluene 15g, electron withdrawing group in 300 g.

反応終了後、赤褐色粘ちよう物質である末端チオール基を封鎖したポリスルフィド重合体を得た。

After reaction termination, polysulfide polymer which terminal thiol group which is a reddish brown consistent matter quality capped chain is done was acquired.

得られた化合物の 1H-NMR スペクトルを測定した結果、ポリスルフィド重合体のチオール基及びマレイン酸ジメチルの炭素炭素二重結合に由来するプロトンピークが消失していることから、末端チオール基の封鎖を確認した。

Result of measuring 1 H-nmr spectrum of compound which it acquires, fromfact that thiol group of polysulfide polymer and proton peak which derives in carbon-carbon double bond of dimethyl maleate have disappeared, verified capped chain of the terminal thiol group.

さらに、反応溶液中に硫黄粉末 110.6g を添加し、90 deg C で 16 時間攪拌を行った。

Furthermore, sulfur powder 110.6g was added in reaction solution, 16 hours churning weredone with 90 deg C.

反応の進行とともに硫黄粉末は消失した。

With advance of reaction sulfur powder disappeared.

ついで、溶媒およびトリエチルアミンを真空中で 90 deg C において除去することにより、赤褐色の粘ちよう物質である下記式に示される加硫剤 3 を 428g 得た。

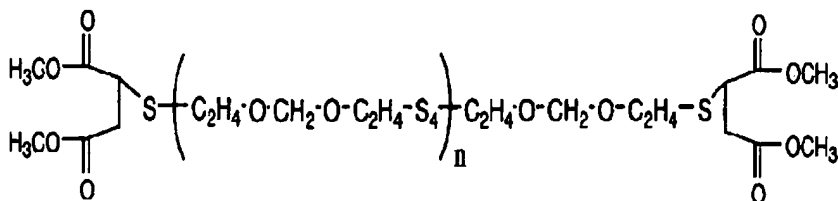
Next, solvent and triethylamine vulcanization agent 3 which is shown in thebelow-mentioned formula which is a consistent matter quality of reddish brown byremoving in 90 deg C, 428 g was acquired in vacuum.

【0052】

【0052】

【化 5】

[Chemical Formula 5]



【0053】

【0053】

加硫剤 4 の製造

Production of vulcanization agent 4

末端にチオール基を有するポリスルフィド重合体(東レチオコール社 LP-55、分子量 4000)300g

2 -ethylhexyl glycidyl ether 28.0g, triethylamine 0.9g after adding, 16 hours churning were done with 90 deg C the

にトルエン 15g、ヘテロ原子を含んでもよい炭素数 4 以上の炭化水素基を有するエポキシ化合物として 2-エチルヘキシルグリシジルエーテル 28.0g、トリエチルアミン 0.9g を添加後、90 deg C で 16 時間攪拌を行った。

反応終了後、赤褐色の粘ちよう物質である末端チオール基を封鎖したポリスルフィド重合体を得た。

得られた化合物の 1H-NMR スペクトルを測定した結果、エポキシ基に由来するプロトンピークが消失していることから、末端チオール基の封鎖を確認した。

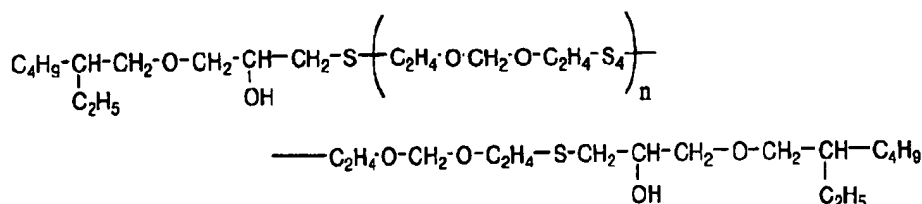
さらに、反応溶液中に硫黄粉末 110.6g を添加し、90 deg C で 16 時間攪拌を行った。

反応の進行とともに硫黄粉末は消失した。

ついで、溶媒およびトリエチルアミンを真空中で 90 deg C において除去することにより、赤褐色の粘ちよう物質である下記式に示される加硫剤 3 を 436g 得た。

【0054】

【化 6】



(式中、n は 23 である。)

【0055】

加硫剤 5 の製造

末端にチオール基を有するポリスルフィド重合体(東レチオコール社 LP-55、分子量 4000)300g にトルエン 15g、ヘテロ原子を含んでもよい炭素数 4 以上の炭化水素基を有するエポキシ化合物としてステアリルグリシジルエーテル 49.0g、トリエチルアミン 0.9g を添加後、95 deg C で 18 時間攪拌を行った。

反応終了後、赤褐色の粘ちよう物質である末端チオール基を封鎖したポリスルフィド重合体を得た。

得られた化合物の 1H-NMR スペクトルを測定した結果、エポキシ基に由来するプロトンピークが消失していることから、末端チオール基の封鎖

polysulfide polymer which possesses thiol group in terminal (Toray Thiokol Co. Ltd. (DB 69-079-1611) corporation LP-55、 molecular weight 4000) as epoxy compound which possesses hydrocarbon group of carbon number 4 or more which is possible to include the toluene 15g、 heteroatom in 300 g.

After reaction termination, polysulfide polymer which terminal thiol group which is a consistent matter quality of reddish brown capped chain is done was acquired.

Result of measuring 1 H-nmr spectrum of compound which it acquires, fromfact that proton peak which derives in epoxy group has disappeared,verified capped chain of terminal thiol group.

Furthermore, sulfur powder 110.6g was added in reaction solution, 16 hours churning weredone with 90 deg C.

With advance of reaction sulfur powder disappeared.

Next, solvent and triethylamine vulcanization agent 3 which is shown in thebelow-mentioned formula which is a consistent matter quality of reddish brown byremoving in 90 deg C, 436 g was acquired in vacuum.

【0054】

【Chemical Formula 6】

(In Formula, n is 23.)

【0055】

Production of vulcanization agent 5

stearyl glycidyl ether 49.0g、 triethylamine 0.9g after adding, 18 -hour it agitated with 95 deg C polysulfide polymer which possesses thiol group in terminal (Toray Thiokol Co. Ltd. (DB 69-079-1611) corporation LP-55、 molecular weight 4000) as epoxy compound which possesses hydrocarbon group of carbon number 4 or more which is possible to include toluene 15g、 heteroatom in 300 g.

After reaction termination, polysulfide polymer which terminal thiol group which is a consistent matter quality of reddish amber capped chain is done was acquired.

Result of measuring 1 H-nmr spectrum of compound which it acquires, fromfact that proton peak which derives in epoxy group has disappeared,verified capped chain of terminal thiol

を確認した。

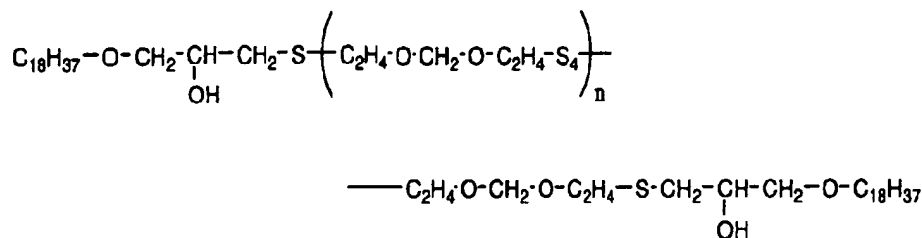
さらに、反応溶液中に硫黄粉末 110.6g を添加し、90 deg C で 16 時間攪拌を行った。

反応の進行とともに硫黄粉末は消失した。

ついで、溶媒およびトリエチルアミンを真空中で 90 deg C において除去することにより、黄土色の粘ちょう物質である下記式に示される加硫剤 4 を 456g 得た。

【0056】

【化 7】



(式中、n は 23 である。)

【0057】

加硫剤 6 の製造

末端にチオール基を有するポリスルフィド重合体(東レチオコール社 LP-55、分子量 4000)300g にトルエン 15g、ヘテロ原子を含んでもよい炭素数 4 以上の炭化水素基を有するエポキシ化合物として p-t-ブチルフェニルグリシジルエーテル 33.7g、トリエチルアミン 0.9g を添加後、95 deg C で 18 時間攪拌を行った。

反応終了後、赤褐色の粘ちょう物質である末端チオール基を封鎖したポリスルフィド重合体を得た。

得られた化合物の 1H-NMR スペクトルを測定した結果、エポキシ基に由来するプロトンピークが消失していることから、末端チオール基の封鎖を確認した。

さらに、反応溶液中に硫黄粉末 110.6g を添加し、90 deg C で 16 時間攪拌を行った。

反応の進行とともに硫黄粉末は消失した。

ついで、溶媒およびトリエチルアミンを真空中で 90 deg C において除去することにより、赤褐色の粘ちょう物質である下記式に示される加硫剤 5 を 440g 得た。

【0058】

group.

Furthermore, sulfur powder 110.6g was added in reaction solution, 16 hours churning were done with 90 deg C.

With advance of reaction sulfur powder disappeared.

Next, solvent and triethylamine vulcanization agent 4 which is shown in the below-mentioned formula which is a consistent matter quality of yellowish earthen color by removing in 90 deg C, 456 g was acquired in vacuum.

【0056】

[Chemical Formula 7]

(In Formula, n is 23.)

【0057】

Production of vulcanization agent 6

p- t-butyl phenyl glycidyl ether 33.7g, triethylamine 0.9g after adding, 18 -hour it agitated with 95 deg C polysulfide polymer which possesses thiol group in terminal (Toray Thiokol Co. Ltd. (DB 69-079-1611) corporation LP-55, molecular weight 4000) as epoxy compound which possesses hydrocarbon group of carbon number 4 or more which is possible to include toluene 15g, heteroatom in 300 g.

After reaction termination, polysulfide polymer which terminal thiol group which is a consistent matter quality of reddish brown capped chain is done was acquired.

Result of measuring 1 H-nmr spectrum of compound which it acquires, from fact that proton peak which derives in epoxy group has disappeared, verified capped chain of terminal thiol group.

Furthermore, sulfur powder 110.6g was added in reaction solution, 16 hours churning were done with 90 deg C.

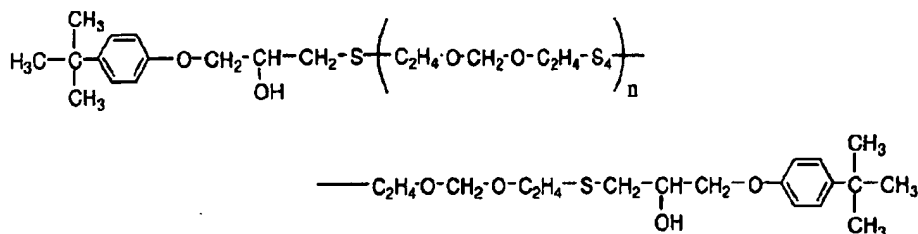
With advance of reaction sulfur powder disappeared.

Next, solvent and triethylamine vulcanization agent 5 which is shown in the below-mentioned formula which is a consistent matter quality of reddish brown by removing in 90 deg C, 440 g was acquired in vacuum.

【0058】

【化 8】

[Chemical Formula 8]



(式中、n は 23 である。)

(In Formula, n is 23.)

【0059】

[0059]

加硫剤 7 の製造

Production of vulcanization agent 7

比較例として、下記式に示す化合物の製造を、特開平 10-120788 号公報に記載されている方法と類似の方法で行った。

As Comparative Example, it produced compound which is shown in below-mentioned formula, with method and similar method which are stated in the Japan Unexamined Patent Publication Hei 10-120788 disclosure.

【0060】

[0060]

末端にチオール基を有するポリスルフィド重合体(東レチオコール社 LP-55、分子量 4000)300g にトルエン 15g、アリルクロライド 11.5g、トリエチルアミン 15.1g を添加後、100 deg C で 14 時間攪拌を行った。

polysulfide polymer which possesses thiol group in terminal (Toray Thiokol Co. Ltd. (DB 69-079-1611) corporation LP-55, molecular weight 4000) in 300 g the toluene 15g, allyl chloride 11.5g, triethylamine 15.1g after adding, 14 hours churning were done with 100 deg C.

反応終了後、副生成物であるトリエチルアミン塩酸塩を除去することにより赤褐色粘ちよう物質である末端チオール基を封鎖したポリスルフィド重合体を得た。

polysulfide polymer which terminal thiol group which is a reddish brown consistent matter quality after reaction termination, by removing triethylamine acetate which is a by-product capped chain is done was acquired.

得られた化合物の ¹H-NMR スペクトルを測定した結果、ポリスルフィド重合体のチオール基由来のピークの消失と、アリル基の炭素-炭素二重結合に由来するピークが認められたことから、末端チオール基の封鎖を確認した。

As for result of measuring ¹H-nmr spectrum of compound which it acquires, from fact that it can recognize peak which derives in the carbon-carbon double bond of disappearance and allyl group of peak of thiol group derivation of polysulfide polymer, capped chain of terminal thiol group was verified.

さらに、反応溶液中に硫黄粉末 110.6g を添加し、90 deg C で 16 時間攪拌を行った。

Furthermore, sulfur powder 110.6g was added in reaction solution, 16 hours churning were done with 90 deg C.

反応の進行とともに硫黄粉末は消失した。

With advance of reaction sulfur powder disappeared.

ついで、溶媒およびトリエチルアミンを真空中で 90 deg C において除去することにより、赤褐色の粘ちよう物質である下記式に示される加硫剤を 410g 得た。

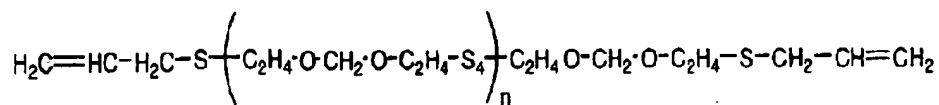
Next, solvent and triethylamine vulcanization agent which is shown in the below-mentioned formula which is a consistent matter quality of reddish brown by removing in 90 deg C, 410 g was acquired in vacuum.

【0061】

[0061]

【化 9】

[Chemical Formula 9]



(式中、n は 23 である。)

(In Formula, n is 23.)

【0062】

【0062】

実施例 1~7 及び比較例 1~2

Working Example 1~7 and Comparative Example 1~2

まず、下記表に示す配合でマスターバッチを常法により製造した。

First, master batch was produced with combination which is shown in below-mentioned chart with conventional method .

【0063】

【0063】

マスターバッチの配合											
Combination of master batch											
ポリイソプレンゴム								100		重量部	
polyisoprene rubber								100		parts by weight	
カーボンブラック(N339)								50		重量部	
carbon black (N339)								50		parts by weight	
酸化亜鉛								3		重量部	
zinc oxide								3		parts by weight	
ステアリン酸								1		重量部	
stearic acid								1		parts by weight	
老化防止剤(N-フェニル-N'-(1,3-ジメチルブチル)											
N- phenyl-N'-(1 and 3 -dimethylbutyl) antioxidant											
-P-	フェニレンジアミ							1		重量部	
-P-	phenylene ジアミ							1		parts by weight	

【0064】

【0064】

このマスターバッチ 155 重量部に対し、上記で製造された加硫剤 1~7、硫黄(5%油処理粉末イオウ)、加硫促進剤 CZ(N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド)を下記表 1 に示す配合(重量部)で混合した後、148 deg C、30 分の条件でゴムの加硫を行い、以下の各試験に供し、その結果を表 1 に明記した。

Vis-a-vis this master batch 155 parts by weight, vulcanization agent 1~7, sulfur which is produced at description above(5% oil treated powder sulfur), after mixing with combination (parts by weight) which shows vulcanization accelerator CZ (N- cyclo hexyl -2- benzo thiazolyl sulfenamide) in below-mentioned Table 1, it vulcanized rubber with condition of 148 deg C, 3 0 min, offered to each test below, clearly wrote result in the Table 1

【0065】

TB(破断強度)

加硫後および 100 deg C × 96 時間の条件による熱老化後の破断伸びを JISK 6251 に準拠して測定し、その保持率(老化後/加硫後)を求めた。

EB(破断伸び)

加硫後および 100 deg C × 96 時間の条件による熱老化後の破断強度を JISK 6251 に準拠して測定し、その保持率(老化後/加硫後)を求めた。

耐摩耗性

ランボーン摩耗試験機(岩本製作所(株)製)を使用して荷重 5kg、スリップ率 25%、時間 4 分、室温の条件で測定し摩耗減量を指数として示した。

なお、数字が大きい程耐摩耗性が良好であることを示す。

【0066】

【表 1】

clearly wrote result in the Table 1.

【0065】

TB (break strength)

After vulcanizing and conforming to JISK 6251, it measured break elongation after heat ageing with condition of 100 deg CX 96 hours, sought retention (After post-ageing/ vulcanizing).

EB (break elongation)

After vulcanizing and conforming to JISK 6251, it measured break strength after heat ageing with condition of 100 deg CX 96 hours, sought retention (After post-ageing/ vulcanizing).

abrasion resistance

Using Lambourn wear test machine (Iwamoto Seisakusho Ltd. make), it measured with condition of load 5 kg, slippage 25%, time 4 min, room temperature and it showed worn reduced amount as exponent.

Furthermore, extent abrasion resistance where numeral is large issatisfactory, it shows .

【0066】

【Table 1】

表 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	比較例 1	比較例 2
マスターバッチ	155	155	155	155	155	155	155	155	155
加硫剤 1	2.58						1.3		
加硫剤 2		2.55							
加硫剤 3			2.64						
加硫剤 4				2.62					
加硫剤 5					2.8				
加硫剤 6						2.64			
加硫剤 7									2.8
硫黄							0.7	1.35	
加硫促進剤 CZ	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.45	1.5
加硫後物性									
TB (MPa)	29.1	29.3	29.2	28.6	28.9	28.9	29.2	28.6	29
EB (%)	553	550	549	540	538	542	545	543	524
熱老化後物性									
TB (MPa)	25.6	24.9	24.2	22.9	22.5	24.1	24.2	17.5	23.8
EB (%)	476	480	450	460	447	444	436	364	414
TB 保持率	0.88	0.85	0.83	0.8	0.78	0.83	0.83	0.61	0.82
EB 保持率	0.86	0.87	0.82	0.85	0.83	0.82	0.8	0.67	0.79
耐摩耗性	115	113	112	108	106	104	108	100	92

【0067】

上記表 1 に示すように、本発明の加硫剤を用いずに硫黄により加硫した比較例 1 のゴム組成物に比べ、本発明の実施例 1~7 のゴム組成物は、熱老化後も破断強度(TB)および破断伸び(EB)

【0067】

As shown in above-mentioned Table 1, without using vulcanization agent of the this invention in comparison with rubber composition of Comparative Example 1 which is vulcanized with sulfur, rubber composition of Working

について良好な保持率を示し、熱安定性に優れていることが確認された。

また、実施例 1~7 のゴム組成物は、末端構造の異なる加硫剤 7 を配合した比較例 2 のゴムに比べて、耐摩耗性が向上しており、本発明のゴム用加硫剤がゴム分子に対して分散性が高いことが確認された。

【0068】

【発明の効果】

本発明に従って、末端にチオール基を有するポリスルフィド重合体と、不飽和脂環式化合物、電子吸引性基を有する不飽和炭化水素化合物、または、ヘテロ原子を含んでもよい炭素数 4 以上の炭化水素基を有するエポキシ化合物とを反応させて末端チオール基を封鎖した後、ポリスルフィド重合体の主鎖中に硫黄を付加させることにより、繰り返し単位中の硫黄の平均結合数を 2 超 6 以下としたポリスルフィド重合体からなるゴム用加硫剤を簡便に製造することができる。

また、本発明のゴム用加硫剤をゴム組成物に配合することによって、加硫時の焼けを抑制し、加硫ゴムの熱安定性を向上させることができる。

Example 1~7 of this invention shows the satisfactory retention after heat ageing break strength (TB) and concerning the break elongation (EB) is superior in thermal stability, it was verified.

In addition, as for rubber composition of Working Example 1~7, abrasion resistance has improved in comparison with rubber of Comparative Example 2 which combines vulcanization agent 7 where terminal structure differs, vulcanization agent for rubber of this invention dispersibility is high vis-a-vis rubber molecule, it was verified.

[0068]

[Effects of the Invention]

Following to this invention, unsaturated hydrocarbon chemical compound which possesses polysulfide polymer and unsaturated alicyclic compound, electron withdrawing group which possess thiol group in terminal, or, the epoxy compound which possesses hydrocarbon group of carbon number 4 or more which is possible to include heteroatom reacting, capped chain after doing terminal thiol group, in adding sulfur in main chain of polysulfide polymer depending, vulcanization agent for rubber which consists of polysulfide polymer which designates average number of bonds of sulfur in repeat unit as 2 super 6 or fewer can be produced simply.

In addition, you can control burning when vulcanizing in rubber composition the vulcanization agent for rubber of this invention is combined with, thermal stability of vulcanized rubber can improve.